

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-075034

(43)Date of publication of application : 05.04.1988

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
 C08G 73/10
 // C08F 22/40
 C08G 73/12
 C08J 5/04

(21)Application number : 61-217968

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 18.09.1986

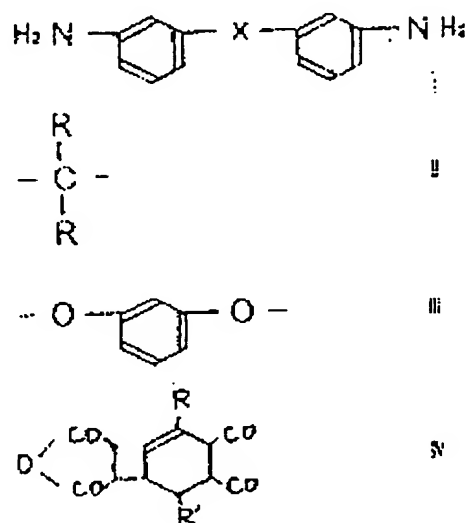
(72)Inventor : KAMAFUCHI KEIKO
TOBUKURO KUNIAKI

(54) ADDITION-CURING SOLUBLE IMIDE OLIGOMER AND INTERMEDIATE MATERIAL FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL USING SAID OLIGOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled oligomer free from toxicity, storable over a long period and suitable as a matrix resin for FRP, by reacting an m,m'-type aromatic diamine having a specific structural formula with a tetracarboxylic acid dianhydride and blocking both terminals of the resultant oligomer with an addition-curing compound.

CONSTITUTION: An m,m'-type aromatic diamine of formula I [X is (CH₂)_n, O, S, SO₂, CO, CONH, group of formula II, formula III (n is 1W4; R and R' are lower alkyl or fluorine-substituted lower alkyl), etc.] is made to react with a tetracarboxylic acid [e.g. an alicyclic carboxylic acid of formula IV (R and R' are H or lower alkyl)]. The obtained oligomer is reacted with an addition-curing compound (e.g. maleic anhydride) and both terminals of the oligomer are blocked with the addition-curing compound to obtain the objective oligomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-75034

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日
C 08 G 73/10	1 0 1 NTF	A-8016-4J	
// C 08 F 22/40	MNJ	A-8319-4J	
C 08 G 73/12	NTH	A-8016-4J	
C 08 J 5/04	CFG	7206-4F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 付加硬化型可溶性イミドオリゴマ及びそれを用いた繊維強化複合材料用中間素材

⑯ 特 願 昭61-217968

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者 釜 淵 敬 子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 戸 袋 邦 朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

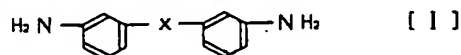
明 細 書

1. 発明の名称

付加硬化型可溶性イミドオリゴマ及び
それを用いた繊維強化複合材料用中間素材

2. 特許請求の範囲

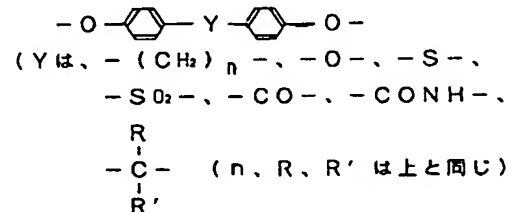
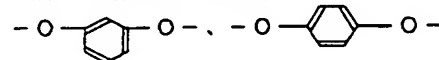
(1) 一般式 [I] で表わされる m、m' 型芳香族ジアミン1種または2種以上と、テトラカルボン酸二無水物の1種または2種以上から合成されるオリゴマの両末端を付加硬化型化合物で封止した、有機溶剤可溶性付加硬化型イミドオリゴマ。



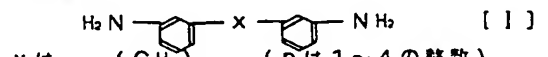
x は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n は 1~4 の整数)

$-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$

$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$ (R、R' は同一または異なり、低級アルキル基、またはフッ素置換型低級アルキル基)



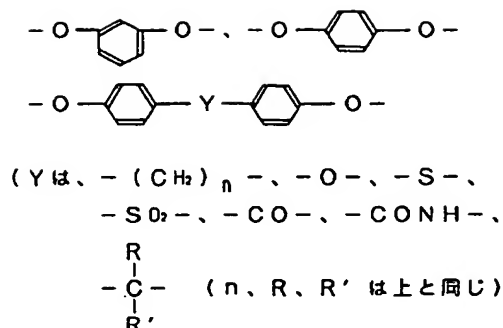
(2) 一般式 [I] で表わされる m、m' 型芳香族ジアミン1種または2種以上と、テトラカルボン酸二無水物の1種または2種以上から合成されるオリゴマの両末端を付加硬化型化合物で封止した、有機溶剤可溶性付加硬化型イミドオリゴマを含むことを特徴とする繊維強化複合材料用中間素材。



x は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n は 1~4 の整数)

$-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$

$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$ (R、R' は同一または異なり、低級アルキル基、またはフッ素置換型低級アルキル基)



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は良好な耐熱性を有し、かつ強化繊維との接着性の優れた易成形性ポリイミド樹脂に関する。さらに詳しくは、可溶性の付加硬化型イミドオリゴマをマトリックス樹脂とする耐熱性並びに成形性の優れた繊維強化複合材料用中間素材に関する。

(従来の技術)

近年の航空宇宙機器や電子産業の急速な進歩に伴って耐熱高分子の需要は急速に伸びている。

(Appl. Polym. Symposium), 22, 89 (1973))

しかし、この付加硬化型ポリイミドオリゴマも有機溶剤に溶解しないため、ポリアミック酸の状態では極性溶剤に溶解し強化繊維に含浸してプリプレグ化した。そのため成形中にイミド化反応に伴う縮合水が生成するが、反応の後半は末端化合物の付加反応によって硬化が進行するため、成形性は大幅に向上した。しかし、用いる極性溶剤が高沸点であるため成形中に溶剤が抜けにくく、成形品にボイドが発生する。

そこで、成形性をさらに改善することを目的としてPMR型ポリイミドが開発された。(サンペ(SANPE), 17, III-B-7 (1972)) これは、モノマーを低沸点溶剤に溶解して、モノマーの状態では加熱溶解し強化繊維に含浸させた後イミド化、付加反応を行なわせるものである。低沸点溶剤を使用するため、溶剤は抜けやすくなったが、モノマー混合物であるため成形中に多量の縮合水が発生するので、成形性はあまり良好ではない。さらに、作業性の面では、モノマーそのものを取り扱った

特開昭63-75034 (2)

特に炭素繊維強化複合材料に代表される繊維強化複合材料の仲属は著しい。これらの複合材料用マトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂が主として使われているが、ポリイミド樹脂も優れた耐熱性を有することから、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として近年注目を集めている。

ところで、ポリイミド樹脂にはさまざまなタイプの樹脂が知られているが、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として使用されているポリイミドは、ポリイミドが有機溶剤に溶解しないため、当初は、ポリイミドプレポリマ(ポリアミック酸)を極性溶剤に溶解したワニスに強化繊維に含浸し、成形中にイミド化反応を行なわせていた(サンペ(SANPE), 17, III-B-6 (1972)) が、この方法では成形中に発生する縮合水を除去できないため、ボイドのない成形品を作ることではできなかった。

そこで、ポリイミドオリゴマの両末端を付加反応性の基を有する化合物(一般に末端封止剤と呼ぶ)で封止した付加硬化型ポリイミドが開発された。(アブライド ポリマー シンポジウム

め、アミン等の毒性が問題となり、使用できるモノマーの種類が限られてしまう。また、モノマー混合液を長期間保存しておくときアミック酸が生成し溶液粘度が高くなるなどの問題点が指摘されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

従って、さらに成形性や作業性をよくするためには、可溶性の付加硬化型イミドオリゴマが必要である。可溶性の付加硬化型イミドオリゴマを用いると、成形中に縮合水が発生しないため、成形性が改善される。また、イミド化過程が省けるため成形サイクルを短くすることができる。さらに、モノマーではアミン等の毒性の問題があるが、イミドオリゴマにすると無毒となり取り扱いやすくなり、溶液で保存しても、反応が進行することなく、ライフが長くなるなど、マトリックス樹脂として優れている。

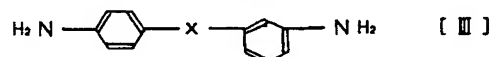
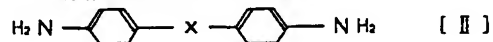
ところが一般にイミドオリゴマは溶解性が悪く上記の問題点を解決でき得るものがなかった。

(問題点を解決するための手段)

特開昭63-75034 (3)

本発明は、イミドオリゴマの主鎖の構造を鋭意検討した結果、かかる問題点を解決したものである。すなわち、本発明は、一般式〔Ⅰ〕で表わされるm、m'型芳香族ジアミン1種または2種以上と、テトラカルボン酸二無水物の1種または2種以上から合成されるオリゴマの両末端を付加硬化型化合物で封止した、有機溶剤可溶性付加硬化型イミドオリゴマに関するものである。

芳香族ジアミンは、m、m'型がよい。一般式〔Ⅱ〕あるいは〔Ⅲ〕で示されるような、p、p'型あるいはm、p'型芳香族ジアミンを用いた場合は、芳香族テトラカルボン酸とのイミドオリゴマは、有機溶剤に不溶である。



(Xの範囲は〔Ⅰ〕と同じ)

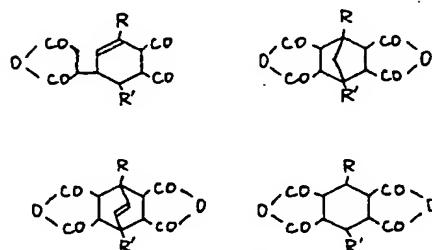
m、m'芳香族ジアミンは一種類でもよく、二種類以上の混合系でもよい。混合するアミンの種

類は〔Ⅰ〕に記載されているものなら、どの組み合わせでもよく、組み合わせる場合のモル比は任意である。

テトラカルボン酸は、芳香族でも脂環式でもよい。

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-イソプロピリデンジフェニルテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

また、脂環式カルボン酸としては例えば次に示す化合物などを挙げることができる。

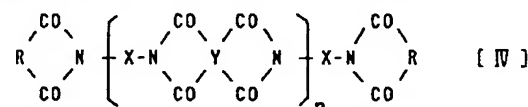


(R、R'は同一または異なり、Hまたは低級アルキル基である。)

カルボン酸は、芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいは脂環式テトラカルボン酸二無水物のいずれか一種類でもよく、芳香族テトラカルボン酸二無水物のみ二種以上、脂環式テトラカルボン酸二無水物のみ二種以上、さらには、芳香族テトラカルボン酸二無水物と脂環式テトラカルボン酸二無水物をそれぞれ一種以上からなる混合系であってもよいが、イミドオリゴマの有機溶剤に対する溶解性は、芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いるより、脂環式カルボン酸を用いる方が優れている。

末端封止剤としては、アセチル化合物、無水ナジック酸、無水マレイン酸などいずれでもよいが、成形過程で分解反応がおこらないことと、比較的低温で反応することから、無水マレイン酸やアセチル化合物が好ましい。

上記のような主鎖と末端化合物を組み合わせたイミドオリゴマーは一般式〔Ⅳ〕で表わすことができるが、ここでnの範囲は、 $0 < n \leq 30$ 、好ましくは $0 < n < 20$ 、さらに好ましくは $0 < n \leq 10$ である。nが30より大きくなると溶剤に不溶になるため、成形上好ましくない。



本発明によるイミドオリゴマを溶解する溶剤としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶剤が挙げられる。カルボン酸に、脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いたイミドオリゴマでは低沸点の有機溶剤に対しても溶解す

特開昭63-75034 (4)

るようになり、特に脂環式テトラカルボン酸二無水物とAPB ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) を組み合わせたイミドオリゴマでは、アセトンやアルコールに対する溶解性が非常に良好になる。

次に、本発明のイミドオリゴマを繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として使用する場合は、上記の溶剤にイミドオリゴマを溶かして強化繊維に含浸させる方法が望ましい。さらには、反応性希釈剤などと併用し、無溶剤の系でホットメルト法によってブリブレグを作成することも可能であるが、いずれの方法を採用するかは、中間素材の成形方法や中間素材に対する要求仕様に合せて任意に選択することが可能である。

また、本発明による繊維強化複合材料は、強化繊維として炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維など通常の繊維強化複合材料の強化繊維として使用されているものはいずれの繊維も使用することができるし、繊維の形態も一方に引揃えたもの、織物、編物などのいかなる形態のものであってもさしつかえない。さらに炭素繊維とガラス繊維ある

いは炭素繊維と有機繊維とのハイブリッドでもよく、特に制限されない。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

実施例 1

ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン 102.70g をジメチルアセトアミド 0.4ℓ に溶かし、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 43.6g を加え、室温で約8時間攪拌した。次に無水マレイン酸を 20.00g 加え、室温で約8時間攪拌した。生成したアミック酸オリゴマ溶液に、無水炭酸ナトリウム 11.00g と無水酢酸 65.8ml を加え、60℃で5時間反応させイミド化した。イミド化反応完了後、反応溶液を水に再沈し、水で洗浄後、60～80℃で一晩真空乾燥した。得られたイミドオリゴマは、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶剤に可溶で

あった。

比較例 1

芳香族ジアミンとして、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホンの代りにビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホンを使用する以外は実施例 1 と全く同様の方法で合成したイミドオリゴマは、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶剤に対しても不溶であった。

実施例 2

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン 91.75g をジメチルアセトアミド 0.4ℓ に溶かし、ビスクロ[2,2,2]オクト-7-エンテトラカルボン酸二無水物 52.5g を加え室温で約8時間攪拌した。次に無水マレイン酸 20.00g を加え室温で約8時間攪拌した。この溶液に無水炭酸ナトリウム 15.71g と無水酢酸 93.8g を加え 60℃で5時間反応させた。その後、水に再沈してよく洗浄し 60～80℃で一晩真空乾燥した。得られたイミドオリゴマは、ジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドンなどの極性溶剤だけでな

く、アセトンやメタノールなどの有機溶剤にも可溶であった。

実施例 3

3,3'-ジアミノジフェニルメタン 176.59g をジメチルアセトアミド 0.7ℓ に溶かし、3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 82.56g とビスクロ[2,2,1]ヘプタンテトラカルボン酸二無水物 70.46g を加え室温で8時間攪拌した。次に無水マレイン酸 30.00g を加え室温で8時間攪拌した。この溶液に無水炭酸ナトリウム 9.07g と無水酢酸 53.9ml を加え、60℃で5時間反応させた。その後水に再沈し、水で洗浄後 60～80℃で一晩真空乾燥した。得られたイミドオリゴマは、ジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドンなどの極性有機溶剤に可溶であった。また、5%までアセトンに可溶であった。

比較例 2

3,3'-ジアミノジフェニルメタンの代りに、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いる以外は実

施例3と全く同様に合成したところ、得られたイミドオリゴマは、ジメチルアセトアミドなどの極性溶剤にも不溶であった。

実施例4

実施例2で得られたイミドオリゴマをエタノールに溶かし、70℃で暫く攪拌してエタノール含量を10%以下まで濃縮してプリプレグ用樹脂を得た。得られたプリプレグ用樹脂と東レ株式会社製“トレカ”T400を用いてホットメルト法でプリプレグを作成した。プリプレグ中の樹脂含有量は41.2%で、炭素繊維は146g/m²であった。この得られたプリプレグを長さ30cm、幅25cmに切断し、これを6枚積層してオートクレーブ中で150℃で14kg/cm²に加圧した後、250℃まで昇温して2時間保った。その後250℃で6時間アフターキュアして成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の体積含有量は60.2%でDSC法で測定したガラス転移温度は278℃で良好な耐熱性を有していることがわかった。

次に得られた成形品からASTM、D-638

特開昭63-75034 (5)

並びにD-790に準じて試験片を切出して引張特性および曲げ特性の測定を行なったところ、引張強度238kg/mm²、引張弾性率14.2t/mm²、曲げ強度196kg/mm²、曲げ弾性率13.6t/mm²で優れた機械特性を示した。また、得られた成形品の断面を光学顕微鏡で観察したところ、ポイドは全く検出されなかった。

(発明の効果)

本発明による有機溶剤可溶性付加硬化型イミドオリゴマを繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として用いると、次のような効果がある。すなわち、イミドオリゴマとして溶剤に溶かしてプリプレグ用樹脂にできるので、毒性の心配がないため原料モノマの選択範囲が広く、かつプリプレグの作業性が改善される。また、縮合反応が完結しているため、溶液で長期保存が可能でライフが非常に長くなる。さらに、成形中に縮合水が発生しないため、ポイドのない良好な成形品が得られる。